

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.9.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

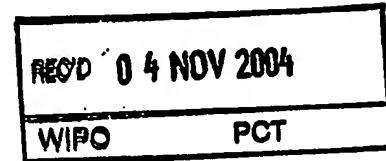
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月 17日

出願番号
Application Number: 特願 2003-198630

[ST. 10/C]: [JP 2003-198630]

出願人
Applicant(s): 株式会社ユアサコーポレーション

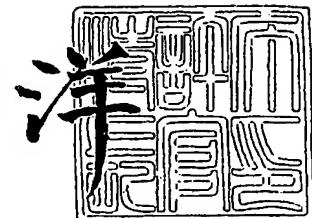


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2004年10月21日

小川



【審査類名】 特許願
【整理番号】 P02155
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 4/58
H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 塩崎 竜二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 藤井 明博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 遠藤 大輔

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 温田 敏之

【特許出願人】

【識別番号】 000006688

【氏名又は名称】 株式会社ユアサコーポレーション

【代理人】

【識別番号】 100116182

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 照雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 110804

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0011435

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質およびその製造方法、リチウム二次電池用正極並びにリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを吸収および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在する正極活物質。

【請求項 2】 前記3族の元素がカルコゲン化合物として存在する、請求項1記載の正極活物質。

【請求項 3】 前記3族の元素が含酸素化合物として存在する、請求項1記載の正極活物質。

【請求項 4】 リチウムを含有しつつリチウムイオンを吸収および放出し得る母材粒子を製造した後に、該母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在し得るように該元素を付与する、正極活物質の製造方法。

【請求項 5】 前記母材粒子を製造した後に、該母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、前記3族の元素を含む化合物を析出させ、次いで熱処理する請求項4記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 6】 前記化合物の析出が溶液中で行なわれる請求項5記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 7】 前記母材粒子を熱処理を含む工程により製造し、前記3族の元素を含む化合物を析出させた後の熱処理を、前記母材粒子の製造における熱処理よりも低い温度で行う請求項5記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 8】 請求項1～3のいずれかに記載の正極活物質を含むリチウム二次電池用正極。

【請求項 9】 請求項8記載のリチウム二次電池用正極と、リチウムイオンを吸収および放出し得る負極材料を用いた負極と、非水電解質とを有する、リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができ、電池に適用することにより充電状態で保存しても電池性能を損なうことなく充放電サイクル性能も向上させることができる正極活物質およびその製造方法、リチウム二次電池用正極、並びに、リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池等の非水系電解質二次電池は高いエネルギー密度を示し、高電圧であることから小型携帯端末や移動体通信装置などへの電源として広く使用されている。リチウム二次電池の構造としては、充放電に伴いリチウムイオンを放出・吸蔵しうる正極活物質を主要構成成分とする正極と、充放電に伴いリチウムイオンを吸蔵・放出しうる負極と、リチウム塩及び有機溶媒からなる電解質とを備えるものである。

【0003】

現在、リチウム二次電池の正極活物質には、層状構造を有する LiMO_2 (M は遷移金属元素) で表される組成のリチウム含有遷移金属酸化物、スピネル構造を有する LiM_2O_4 (M は遷移金属元素) で表される組成のリチウム含有遷移金属酸化物、 LiMPO_4 (M は遷移金属元素) で表される組成のリチウム含有遷移金属ポリリン酸化合物等が知られている。とりわけ層状構造を有する LiM_2O_2 型リチウム含有遷移金属酸化物である LiCoO_2 は高いエネルギー密度を示すことから携帯通信機器用のリチウム二次電池用正極活物質材料として広く使用されている。

【0004】

近年、原料コスト低減や特性向上を目的として、 LiCoO_2 に対して、 Co の一部を Ni や Mn で置換した構造のリチウム含有遷移金属酸化物についても広く検討されている。特に、 Co の一部を Ni 及び Mn で置換した構造のリチウム含有遷移金属酸化物について、充電時の熱安定性に優れる系が紹介されている（例えば非特許文献1、2、特許文献1、3～6参照）。ここに紹介されている化

合物が高い熱安定性を示す理由は、3bサイトを占有するCo部位にNiとMnとが均一に分布しているためと説明されている。

【0005】

一方、活物質の表面を異種元素で改質して性能を改善する試みも各種提案されている。特許文献7～10には、活物質の表面をアルミニウムで被覆することで電子伝導度が向上することが記載されている。しかしながら、この方法によれば確かに粒子表面の電子伝導性は向上するものの正極場での電解質の酸化分解を抑制するには不十分であった。

【0006】

また、特許文献2には、In、Mg、Al、Ba、Sr、Ca、Zn、Sn、Bi、Ce、Ybの金属導電層を母材粒子表面に形成した正極材料が記載されている。しかしながら、O価金属を表面に配置すると、サイクル性能が必ずしも良好なものとはならなかつた。これは、充放電に伴う活物質粒子の膨張・収縮に対する金属導電層の追随が不充分であるためではないかと推察される。さらに、金属導電層を表面に形成させるには、同文献の実施例記載のように還元雰囲気で処理を行う必要があり、このような雰囲気で処理を行うと、正極活物質からの酸素脱離等が起こり活物質の結晶構造の崩れが生じやすく、電池性能を低下させるといった問題点があつた。

また、特許文献1には、Li-Mn-Ni-Co系複合酸化物母材粒子の表面近傍に結晶構造を崩さない程度の微小量の異種元素(Al、Mg、Ca、Sr、Y、Yb)をドープすることにより、耐熱性や電子伝導性を上げる試みがなされている。しかし、これらの技術を用いても、活物質表面を修飾するには不十分であり、電池性能を充分に向上させることができなかつた。なお、特許文献1には、これらのドープにより電池性能がどの程度向上するかについては開示されていない。

【0007】

【非特許文献1】

小山(Y.Koyama)、田中(I.Tanaka)、足立(H.Adachi)、牧村(Y.Makimura)、薮内(N.Yabuuchi)、小槻(T.Ohzuku)、「第42回電池討論会予稿集」、(日本)、2001年、p. 50-51

【非特許文献2】

牧村 (Y. Makimura) 、 蔩内 (N. Yabuuchi) 、 小槻 (T. Ohzuku) 、 小山 (Y. Koyama) , 「第42回電池討論会予稿集」, (日本), 2001年, p. 52-53

【特許文献1】

特開2003-17052号公報

【特許文献2】

特開2000-48820号公報

【特許文献3】

特開2002-42813号公報

【特許文献4】

特開2003-86183号公報

【特許文献5】

国際公開第02/073718号パンフレット

【特許文献6】

国際公開第02/086993号パンフレット

【特許文献7】

特開平8-102332号公報

【特許文献8】

特開平9-171813号公報

【特許文献9】

特開2002-151077号公報

【特許文献10】

特開2001-256979号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

リチウム二次電池は、充電状態で長時間放置されると、放電性能等電池としての特性を悪化させるという問題があった。特に、充放電を多数回繰り返したリチウム二次電池においては特に顕著に認められた。この原因について本発明者らが解析したところ、特性が悪化したリチウム二次電池では、炭素材料を用いた負極の作動電位領域が上昇していることが見いだされた。このことから、本発明者ら

は、特性悪化の原因を次のように推察した。即ち、正極にかかる電位によって正極近傍の電解質が分解して炭酸根を主とする分解生成物が発生し、これが負極側に泳動することで負極表面に炭酸根を主とする被膜が生成し、負極インピーダンスを上昇させる。すると、実質的に負極電位が上昇することによって、負極の作動電位領域が高電位側にシフトし、これに伴い、正極の作動電位領域が高電位側にシフトする。このため、正極にはより高電位がかかることになり、上記現象がより加速され、より電池特性を悪化させる。

【0009】

本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができ、電池に適用することにより充電状態で保存しても電池性能を損なうことなく充放電サイクル性能も向上させることができる正極活物質およびその製造方法、リチウム二次電池用正極、並びに、充電状態で保存しても電池性能を損なうことなく充放電サイクル性能も向上したリチウム二次電池を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、正極活物質の表面に周期律表の3族の元素を付着させることによって、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができ、これにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明の技術的構成および作用効果は以下の通りである。ただし、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の正否は本発明を制限するものではない。

【0011】

請求項1に係る正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在するもの、即ち、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子からなり、周期律表の3族の元素が、該母材粒子の表面に部分的に付着、または該母材粒子の表面全体を被覆するように存在するものである。なお、この場合、該母材粒子の表面への“3族の元素の付着”により、該付着箇所の母材粒子の表面には電

解質が直接接触することが防止される。

【0012】

このような構成によれば、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができ、電池に適用することにより充電状態で保存しても電池性能を損なうことなく充放電サイクル性能も向上させることができる正極活物質とすることができる。

これは、リチウムイオンを吸収および放出し得る母材粒子の表面に存在する周期律表の3族の元素が、該母材粒子が電解質と直接接触させないようにすることにより、該正極活物質が電解質と反応して劣化することを防止しているためと考えられる。またこの際、周期律表の3族の元素でなければならない理由については必ずしも明らかではないが、3族元素は特徴的なf電子軌道を有する。本発明者らは、3族元素の形成するカルコゲン化合物の正極場での存在状態が、電解液との反応を抑制する上で特徴を持つと推察している。

【0013】

請求項2に係る正極活物質は、前記3族の元素がカルコゲン化合物として存在するものであることを特徴としている。このような構成によれば、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができ、電池特性の悪化をより抑えたリチウム二次電池を作製可能な正極活物質とすることができる。

3族の元素は、金属状態(0価)であるよりもカルコゲン化合物として存在することが好ましい。この理由については必ずしも明らかではないが、3族元素のカルコゲン化合物が有する形態が特徴的であることと関連があるのでないかと推察している。すなわち、母材粒子は充放電に伴って膨張収縮(体積変化)するが、このとき、母材粒子上の3族元素が0価金属であると、膨張収縮に対する追随が必ずしも充分でなく、充放電サイクルの繰り返しによって母材粒子から脱落する虞れがある。これに対し、3族元素がカルコゲン化合物である場合には、上記追随性を充分にすることができるのではないかと推察している。

【0014】

請求項3に係る正極活物質は、前記3族の元素が含酸素化合物として存在するものであることを特徴としている。このような構成によれば、高電位においても

正極と電解質との副反応を抑えることができ、電池特性の悪化をさらに抑えたりチウム二次電池を作製可能な正極活物質とすることができる。

【0015】

請求項4に係る正極活物質の製造方法は、リチウムを含有しかつリチウマイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子を製造した後に、該母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在し得るように該元素を付与するものである。

このような構成によれば、高電位においても正極と電解質との副反応を抑え、電池特性の悪化が小さいリチウム二次電池を作製可能な請求項1～3に係る正極活物質を製造することができる。

【0016】

請求項5に係る正極活物質の製造方法は、前記母材粒子を製造した後に、該母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも1部の上に、前記3族の元素を含む化合物を析出させ、次いで熱処理することを特徴とするものである。

このような構成によれば、高電位においても正極と電解質との副反応を抑え、電池特性の悪化が小さいリチウム二次電池を作製可能な請求項1～3に係る正極活物質を好適に製造することができる。

【0017】

請求項6に係る正極活物質の製造方法は、前記化合物の析出が溶液中で行なわれるなどを特徴とするものである。

このような構成によれば、高電位においても正極と電解質との副反応を抑え、電池特性の悪化が小さいリチウム二次電池を作製可能な請求項1～3に係る正極活物質をより好適に製造することができる。ここで、前記溶液は水または水を溶解可能な有機化合物とすることができる。

【0018】

請求項7に係る正極活物質の製造方法は、前記母材粒子を熱処理を含む工程により製造し、前記3族の元素を含む化合物を析出させた後の熱処理を、前記母材粒子の製造における熱処理よりも低い温度で行うことを特徴とするものである。

このような構成によれば、高電位においても正極と電解質との副反応を抑え、

電池特性の悪化が小さいリチウム二次電池を作製可能な請求項1～3に係る正極活物質をさらに好適に製造することができる。

この理由については必ずしも明らかではないが、前記3族元素の母材への拡散が抑制されるため、請求項1に記載の、母材粒子の表面の少なくとも一部の上に周期律表の3族の元素が存在する構成が確実に実現されるのではないかと推察している。

【0019】

請求項8に係るリチウム二次電池用正極は、請求項1～3のいずれかに記載の正極活物質を含むことを特徴とするものである。

このような構成によれば、充電状態で保存しても電池性能を損なうことなく充放電サイクル性能も向上したリチウム二次電池を作製可能な正極とすることができる。

【0020】

請求項9に係るリチウム二次電池は、請求項8記載のリチウム二次電池用正極と、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る負極材料を用いた負極と、非水系電解質とを有することを特徴とするものである。

このような構成によれば、充電状態で保存しても電池性能を損なうことなく充放電サイクル性能も向上したリチウム二次電池とすることができます。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を正極活物質およびその製造方法、リチウム二次電池用正極、並びに、リチウム二次電池について詳しく説明する。

【0022】

【正極活物質】

本発明に係る正極活物質は、化学的活性に富む正極活物質と電解質との反応を低減する目的で、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接觸し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素を存在させた活物質である。

ここで、周期律表の3族の元素とは、Sc、Y、ランタノイド元素のLa、C

e、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、及びアクチノイド元素を意味する。

本発明においては、上記3族の元素の中でも、アクチノイド元素以外のものが好ましく、ランタニド元素がより好ましく、Ybが最も好ましい。

【0023】

3族の元素は、金属状態（0価）であるよりもカルコゲン化合物であることが好ましい。この場合、電解質の分解を抑制する効果は、3族元素のカルコゲン化合物が有する形態が特徴的であることと関連があるのではないかと推察している。すなわち、母材粒子は充放電に伴って膨張収縮（体積変化）するが、このとき、母材粒子上の3族元素が0価金属であると、膨張収縮に対する追随が必ずしも充分でなく、充放電サイクルの繰り返しによって母材粒子から脱落する虞がある。これに対し、3族元素がカルコゲン化合物である場合には、上記追随性を充分にすることができる。

【0024】

さらに、母材粒子上に0価金属を存在させるためには、特許文献2にも記載されているように、不活性ガス等の還元雰囲気で熱処理を行う必要がある。ところが、還元雰囲気で熱処理を行うと、母材粒子を構成しているカルコゲン原子が熱処理の過程で脱落し易くなる。例えば、層状岩塩型結晶構造を有する $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ 組成で表される母材粒子の場合には、酸素原子が脱落して組成比の崩れを導き、その結果、正極活物質としての特性を著しく低下させる虞がある。これに対し、母材粒子上に存在させる3族元素がカルコゲン化合物である場合には、還元雰囲気で熱処理を行う必要がないのでこのような問題がない。この点においても、3族元素はカルコゲン化合物であることが好ましい。

【0025】

3族元素のカルコゲン化合物としては、含イオウ化合物および含酸素化合物が好ましく、含酸素化合物であることが最も好ましい。

【0026】

また、母材粒子としては、特に限定されないが、 $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 構造を有する LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiNiO_2 構造のNiサイトの一部をMnで固

溶置換したLi-Mn-Ni系複合酸化物や、Mn及びCoで固溶置換したLi-Mn-Ni-Co系複合酸化物を用いることが好ましい。

【0027】

母材粒子が、層状岩塩型結晶構造を有するものであって、その組成が $Li_xM_n a Ni_b Co_c O_2$ ($a+b+c=1$) で表されるものである場合においては、 $a/b=1.0$ とすることが好ましい。このようにすることにより、得られる正極活物質が、正極上での電解質との反応を抑制するといった本発明の効果を充分に發揮させながらも、繰り返し充放電サイクル性能に特に優れたものとすることができる。この原因については必ずしも明らかではないが、 $a/b=1.0$ とすることにより、3族元素が母材粒子に対して強固に接合し、且つ、充放電に伴う母材粒子の膨張収縮に対する追随性に優れたものとすることことができたためと推察している。現実的には、原料仕込み時の誤差等により、 $|a-b| \leq 0.03$ となる。

【0028】

3族元素は、リチウムを含有しかつリチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子を製造した後に、母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、付与されることが好ましい。この付与は、3族元素を含む溶液からの析出によってなされることが望ましい。

【0029】

溶液からの析出につき、3族元素がYbである場合を例として以下に説明する。

まず、母材粒子を反応容器に入れ、さらにYb(NO₃)₃の水溶液を加え、40℃から50℃に保って攪拌する。この間、混合液のpHが11から12になるよう適宜アルカリ物質を添加する。これにより、母材表面にYbの水酸化物が付与される。攪拌後、正極活物質と液体を分離する。

【0030】

得られた正極活物質は、分離後、熱処理により水分を除去する。この熱処理は母材との相互拡散を抑制するため、母材の焼結温度よりも低い温度でなされることが好ましい。なかでも、150～700℃で熱処理することが望ましい。

【0031】

3族元素の付着量（＝（酸化物換算した3族元素の重量）／（母材の重量+酸化物換算した3族元素の重量）×100）は0.05重量%から4重量%であることが望ましい。付着量を0.05重量%以上とすることにより、電池のサイクル特性の改善効果を充分に發揮させることができ、付着量を4重量%以下とすることにより、電池の容量が低下する虞を低減できる。

【0032】

正極活物質は、平均粒子サイズ50μm以下であることが望ましい。特に、正極活物質は、電池の高出力特性を向上する目的で10μm以下であることが望ましい。

上記の正極活物質は、リチウム二次電池用正極に供される。

【0033】**[正極]**

本発明のリチウム二次電池用正極（以下、単に正極とも称する）は、前記正極活物質を主要構成成分としており、正極活物質を、導電剤および結着剤、さらに必要に応じてフィラーと混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体としての箔やラス板等に塗布、または圧着して50℃～250℃程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。正極活物質の正極に対する含有量は、通常、80重量%～99重量%とされ、好ましくは、85重量%～97重量%とされる。

なお、導電剤および結着剤、フィラー、集電体としては、当該技術分野において、自明のものを、自明の処方で用いることができる。

【0034】**[リチウム二次電池]**

本発明に係るリチウム二次電池（以下、単に“電池”ともいう）は、前記正極と、リチウム二次電池用負極（以下、単に“負極”ともいう）と、非水系電解質とを具備し、一般的には、正極と負極との間に、非水系電解質電池用セパレータが設けられる。非水系電解質は、電解質塩が非水溶媒に含有されてなる形態を好適に例示できる。

【0035】

非水系電解質、負極、セパレータとしては、一般にリチウム電池等への使用が提案されている自明のものを、自明の処方で使用可能である。ここで、前記非水電解質としては、液状電解質（電解液）、ゲル電解質、（無機、有機）固体電解質などを適宜選択して使用可能である。

【0036】

本発明に係るリチウム二次電池は、非水電解質を、例えば、セパレータと正極と負極とを積層する前または積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とがセパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる電池においては、非水電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

【0037】

電池の外装体の材料としては、当該技術分野において、自明のものを、自明の処方で用いることができる。

【0038】**【実施例】**

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0039】**〔実施例1〕****(母材の作製)**

ドラフトチューブを備えた3リットル密閉型反応槽に水を2.0リットル入れた。さらにpH=11.6±0.1となるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。パドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて1200rpmの回転速度で攪拌し、外部ヒーターにより反応槽内溶液温度を50℃に保った。また、前記反応槽内溶液にアルゴンガスを吹き込んで、溶液内の溶存酸素を除去した。

一方、原料溶液である遷移金属元素が溶解している水溶液を調整した。マンガ

ン濃度が0.44 mol/lリットル、ニッケル濃度が0.44 mol/lリットル、コバルト濃度が0.879 mol/lリットル及びヒドラジン濃度が0.002 mol/lリットルとなるように、硫酸マンガン・5水和物水溶液、硫酸ニッケル・6水和物水溶液、硫酸コバルト・7水和物水溶液及びヒドラジン1水和物水溶液を混合して得た。

【0040】

該原料溶液を3.17 ml/minの流量で前記反応槽に連続的に滴下した。これと同期して、1.2 mol/lリットルのアンモニア溶液を0.22 ml/minの流量で滴下混合した。なお、滴下の開始以降、前記反応槽内溶液のpHが1.4±0.1と一定になるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、前記反応槽内の溶液温度が50°Cと一定になるよう断続的にヒーターで制御した。また、前記反応槽内が還元雰囲気となるよう、アルゴンガスを液中に直接吹き込んだ。また、反応槽内の溶液量が3.5リットルと常に一定量となるよう、フローポンプを使ってスラリーを系外に排出した。

前記滴下の開始から60時間経過後、そこから5時間の間に、前記滴下を継続しながら、反応晶析物であるNi-Mn-Co複合酸化物のスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過し、80°Cで一晩乾燥させ、Ni-Mn-Co共沈前駆体の乾燥粉末を得た。

【0041】

得られたNi-Mn-Co共沈前駆体粉末を75 μm未満に篩い分け、水酸化リチウム-水塩粉末をLi/(Ni+Mn+Co)=1.0となるように秤量し、遊星型混練器を用いて混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、100°C/hrの昇温速度で850°Cまで昇温し、850°Cの温度を15 hr保持し、次いで、100°C/hrの冷却速度で200°Cまで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を75 μm以下に篩い分けした。エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群R3-mに帰属される単一相であることがわかった。ICP発光分光分析の結果、LiMn_{0.0167}Ni_{0.167}Co_{0.667}O₂組成を確認した。このときのBET表面積は0.8 m²/gであり、平均粒径(D₅₀)は9.8 μmであった。

【0042】

(母材粒子表面への3族元素の付与)

上記の焼成および粉碎によって得られたリチウムーマンガンニッケルーコバルト複合酸化物粉末からなる母材粒子50gを1リットル反応容器に入れ、そこに全量が500gとなるようイオン交換水を入れ、固体分比率10重量%の懸濁溶液を作製した。一方、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.34g) を100mlイオン交換水に溶解した水溶液（以下単に「析出反応液」ともいう）を作製した。ここで、析出反応液中の Yb 化合物の量（3族元素の量）は、母材粒子の重量との和に対して Yb_2O_3 換算で3.0重量%に相当するようにして決定した。

前記懸濁溶液をパドル翼を備えた攪拌棒を用いて450rpmの回転速度で攪拌し、外部ヒータを用いて懸濁溶液の温度を40°Cと一定になるよう制御した。

前記懸濁溶液に前記析出反応液を3ml/minの速度で滴下した。滴下と同期して、懸濁溶液のpHが11.0±0.1と一定になるよう10重量%NaOH溶液を断続的に投入した。析出反応液の全量を滴下完了後、懸濁溶液の温度を40°Cに保持したまま、懸濁溶液のpHを12.0±0.1まで増加させ、この状態で30分保持した。次に、懸濁液をろ過・洗浄し、110°Cで乾燥後、エアーフローティング下400°Cで5時間熱処理した。得られた粉体を75μm未満に篩い分けした。

【0043】

処理後の粉体の BET表面積と平均粒径 (D_{50}) の値は処理前母材粒子の値と一致した。エックス線光電子分光法(XPS)により、付与した3族元素の状態分析を行ったところ、185.5eV付近に4d5スペクトル線が観測された。これは、別途市販の Yb_2O_3 を用いて測定したスペクトル線と完全に一致した。このことから、付与された3族元素は酸化物の状態で存在していることが示唆された。次に、処理後の粉体の組成をICP発光分光分析によって求めたところ、3族元素化合物は、全母材重量に対して Yb_2O_3 換算で2.5重量%付与されていることがわかった。エックス線回折測定(XRD)の結果、 Yb_2O_3 に基づく回折線は認められなかった。また、処理前の母材粒子と処理後の粉体との間に格子定数の変動が認められなかったことから、付与された3族元素は母材中に

にはドープされず、母材粒子の表面上に存在していると認められた。

【0044】

〔実施例2〕

運用条件の違いを明らかにするための実施例であり、正極活物質は、母材粒子の組成、表面析出元素、析出反応液の3族元素の量、熱処理温度を、下記表1に示したように、実施例1と全く同様に作製した。

【0045】

〔実施例3〕

析出反応液の作製にあたって、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の代わりに $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.897g)を使用した。ここで、析出反応液中の3族元素の量は、母材粒子の重量に対して CeO_2 換算で3.0重量%に相当する量にして決定した。これ以外は、母材粒子の組成、熱処理温度を、下記表1に示したように、実施例1と同様に正極活物質を作製した。

処理後の粉体のBET表面積と平均粒径(D_{50})の値は処理前母材粒子の値と一致した。エックス線光電子分光法(XPS)により、付与した3族元素の状態分析を行ったところ、882eV付近にスペクトル線が観測されたことから、付与された3族元素は CeO_2 に帰属された。次に、処理後の粉体の組成をICP発光分光分析によって求めたところ、3族元素化合物は、全母材重量に対して CeO_2 換算で2.8重量%付与されていることがわかった。エックス線回折測定(XRD)の結果、 CeO_2 に基づく回折線は認められなかった。また、処理前の母材粒子と処理後の粉体との間に格子定数の変動が認められなかったことから、付与された3族元素は母材中にはドープされず、母材粒子の表面上に存在していると認められた。

【0046】

〔実施例4〕

母材粒子表面への3族元素の析出後の熱処理温度を150℃とした以外は、母材粒子の組成、表面析出元素、析出反応液の3族元素の量を、下記表1に示したように、実施例1と同様に正極活物質を作製した。

〔実施例5〕

母材粒子表面への3族元素の析出後の熱処理温度を700℃とした以外は、母材粒子の組成、表面析出元素、析出反応液の3族元素の量を、下記表1に示したように、実施例1と同様に正極活物質を作製した。

エックス線回折測定(XRD)の結果、実施例1とは異なり、 Yb_2O_3 に基づく回折線が認められた。また、処理前の母材粒子と処理後の粉体との間に格子定数の変動が認められなかったことから、付与された3族元素は母材中にはドープされず、母材粒子の表面上に存在していると認められた。

【0047】

〔実施例6〕

母材粒子表面にYb元素を析出させる際の反応溶液のYb化合物の量を母材粒子の重量に対して Yb_2O_3 換算で5重量%に相当するようにして決定した以外は、母材粒子の組成、表面析出元素、熱処理温度を、下記表1に示したように、実施例1と同様に正極活物質を作製した。

〔実施例7〕

母材粒子表面にYb元素を析出させる際の反応溶液のYb化合物の量を母材粒子の重量に対して Yb_2O_3 換算で0.01重量%に相当するようにして決定した以外は、母材粒子の組成、表面析出元素、熱処理温度を、下記表1に示したように、実施例1と同様に正極活物質を作製した。

【0048】

〔実施例8〕

母材粒子表面への3族元素の析出後の熱処理温度を800℃とした以外は、母材粒子の組成、表面析出元素、析出反応液の3族元素の量を、下記表1に示したように、実施例1と同様に正極活物質を作製した。

【0049】

〔実施例9〕

母材粒子表面にYb元素を析出させる際の反応溶液のYb化合物の量を母材粒子の重量に対して Yb_2O_3 換算で0.1重量%に相当するようにして決定した以外は、母材粒子の組成、表面析出元素、熱処理温度を、下記表1に示したように、実施例1と同様に正極活物質を作製した。

【0050】**〔比較例1〕**

母材表面への3族元素の析出処理及びその後の熱処理を行わなかった以外は、母材粒子の組成を、下記表1に示したように、実施例1と同様に正極活物質を作製した。

【0051】**〔比較例2〕**

析出反応液の作製にあたって、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の代わりに $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (13.75g)を使用した。ここで、析出反応液中の Al 化合物の量は、母材粒子の重量に対して Al_2O_3 換算で3.0重量%に相当するようにして決定した。これ以外は、母材粒子の組成、熱処理温度を、下記表1に示したように、実施例1と同様に正極活物質を作製した。

エックス線光電子分光法(XPS)の結果、74eV付近にスペクトル線が観測されたことから、 Al_2O_3 が付与されていることがわかった。ICP発光分光分析の結果、全母材重量に対して Al_2O_3 換算で2.5重量%付与されていることがわかった。エックス線回折測定(XRD)の結果、 Al_2O_3 に基づく回折線は認められなかった。また、処理前の母材粒子と処理後の粉体との間に格子定数の変動が認められなかったことから、付与されたアルミニウムは母材中にはドープされず、母材粒子の表面上に存在していると認められた。

【0052】**〔比較例3〕**

運用条件の違いを明らかにするための比較例であり、正極活物質は、母材粒子の組成、表面析出元素、析出反応液の3族元素の量、熱処理温度を、下記表1に示したように、比較例1と全く同様に作製した。

〔比較例4〕

運用条件の違いを明らかにするための比較例であり、正極活物質は、母材粒子の組成、表面析出元素、析出反応液の3族元素の量、熱処理温度を、下記表1に示したように、比較例2と全く同様に作製した。

【0053】

【表1】

表1

	母材粒子	表面付着元素	酸化物換算した析出反応液の3族元素の量(重量%)	熱処理温度(℃)
実施例 1	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	Y b	3.0	400
実施例 2	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	Y b	3.0	400
実施例 3	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	C e	3.0	400
実施例 4	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	Y b	3.0	150
実施例 5	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	Y b	3.0	700
実施例 6	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	Y b	5	400
実施例 7	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	Y b	0.01	400
実施例 8	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	Y b	3.0	800
実施例 9	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	Y b	0.1	400
比較例 1	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	-	0	-
比較例 2	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	A 1	3.0	400
比較例 3	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	-	0	-
比較例 4	$\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$	A 1	3.0	400

【0054】

〔リチウム二次電池用正極の作製〕

正極活物質、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデン（P V d F）を重量比90:5:5の割合で混合し、分散媒としてN-メチルピロリドンを加えて混練分散し、塗布液を調製した。なお、P V d Fは固形分が溶解分散された液を用い、固形重量換算した。該塗布液を厚さ20μmのアルミニウム箔集電体に塗布し、正極板を作製した。

【0055】

〔定電圧印加試験〕

正極活物質の、高電位における電解質との反応量を評価するため、負極に金属リチウムを用いたリチウム二次電池を作製した。厚さ40μmの金属リチウム箔を厚さ10μmの銅箔集電体に貼付したものを負極板とし、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを70:30の体積比で混合した溶媒に1mol/lの濃度でLiPF₆を溶解したものを電解質として用い、セパレータにはポリアクリレートで表面改質して電解質の保持性を向上したポリプロピレン製の微孔膜を用いた。

【0056】

なお、負極に金属リチウムを用い、実施例1～9の正極活物質を用いて作製したリチウム二次電池を、それぞれ、本発明電池11～19とし、比較例1～4の正極活物質を用いて作製したリチウム二次電池を、それぞれ、比較電池11～14と称した。

【0057】

試験に先立ち、これらの電池を20℃において10サイクルの初期充放電を行った。充電条件は、充電電圧4.2V、電流0.11tA、15時間の定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流0.11tA、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。但し、本発明電池12、比較電池13及び比較電池14については、上記充電電圧を4.4Vとした。

次に、4.2Vの定電圧を最大100時間連続的に印加した。但し、本発明電池12、比較電池13及び比較電池14については、上記定電圧を4.4Vとした。この間、端子間に流れる電流値を記録すると共に、端子間に流れた電気量を回路に接続したクーロンメータを用いて経時的に積算記録した。正極活物質からのリチウムイオンの放出反応に伴う電気量が測定結果に含まれることを避けるため、該放出反応が収斂するまでの試験開始から50時間に至るまでの記録を評価しないこととし、定電圧の印加50時間後から100時間後までの積算電気量を1時間あたりの積算電気量に換算し、正極中の正極活物質重量で除した値をフロート積算電気量($\mu\text{Ah/g}$)とした。従って、このように求めたフロート積算電気量は正極活物質と電解質との副反応に伴うものであると考えられ、このフロート積算電気量の値が小さいものほど正極活物質と電解質との反応が少ないものであるといえる。

【0058】

母材への元素の付与量及び元素付与後の処理温度を一定とし、付与元素の種類による影響を調べた結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

表2

電池	付与元素	定電圧 V	フロート積算電気量 $\mu\text{Ah/g}$
本発明電池11	Yb	4.2	30.5
本発明電池13	Ce	4.2	29.4
比較電池11	なし	4.2	32.7
比較電池12	Al	4.2	36.2

【0060】

表2の結果から明らかなように、母材粒子上に3族元素を付与した本発明電池11、13では、3族元素を付与していない比較電池11に比べて、高電位における電解質との反応が大きく抑制されている。また、この効果は3族元素に代えてアルミニウムを付与した比較電池12と比べても顕著に認められる。

【0061】

また、定電圧値を4.4Vとして比較した結果を表3に示す。

【0062】

【表3】

表3

電池	付与元素	定電圧 V	フロート積算電気量 $\mu\text{Ah/g}$
本発明電池12	Yb	4.4	50.7
比較電池13	なし	4.4	63.0
比較電池14	Al	4.4	84.6

【0063】

表3の結果から明らかなように、4.4Vにおいても、高電位における電解質

との反応が大きく抑制されていることがわかる。

【0064】

次に、3族元素としてYbを用い、付与量を一定とし、付与後の熱処理温度を変えて検討した結果を表4に示す。

【0065】

【表4】

表4

電池	熱処理温度 (°C)	フロート積算電気量 μAh/g
本発明電池14	150	30.3
本発明電池11	400	30.5
本発明電池15	700	27.1
本発明電池18	800	31.9
比較電池11	—	32.7

【0066】

表4より、3族元素付与後の熱処理温度は、150°C以上であればよいことがわかる。また、3族元素付与後の熱処理温度を800°C以下とすることで、本発明の効果を充分なものとすることができます。また、3族元素付与後の熱処理温度を800°C以下とすることで、3族元素化合物が母材粒子内にドープされることにより、あるいは3族元素化合物の過度の粒子成長等により、3族元素化合物による電解質との直接接触を抑制する効果が不充分となる虞を回避することができる。また、3族元素付与後の熱処理温度は700°C以下とするとより好ましいことがわかる。

【0067】

次に、3族元素としてYbを用い、付与後の熱処理温度を一定(400°C)とし、3族元素の付与量を変えて検討した結果を表5に示す。

【0068】

【表5】

表5

電池	3族元素の量 (重量%)	フロート積算電気量 μAh/g
本発明電池17	0.01	32.3
本発明電池19	0.1	30.6
本発明電池11	3	30.5
本発明電池16	5	30.0
比較電池11	0	32.7

【0069】

表5より、3族元素の付与量を多くするほど、高電位における電解質との反応が抑制されていることがわかる。但し、3族元素の付与量が多すぎると電池性能が低下する傾向があるため、5重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましい。また、3族元素の付与量が0.1重量%以上であれば、充分な効果が得られることがわかった。

【0070】

〔負極に炭素材料を用いたリチウム二次電池の作製〕

以下の手順で、設計容量800mA hの、図1に示す、リチウム二次電池10を作製した。

正極活物質、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデン（PVdF）を重量比90:5:5の割合で混合し、分散媒としてN-メチルピロリドンを加えて混練分散し、塗布液を調製した。なお、PVdFは固形分が溶解分散された液を用い、固形重量換算した。該塗布液を厚さ20μmのアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、トータル厚さ100μmに調整して20mg/cm²の容量を持つ正極シートを作製した。前記正極シートを幅61mm長さ445mmの形状に裁断して、シートの末端の正極を除去し、厚さ100μm幅3mmのアルミニウム製正極端子3Aを超音波溶接により取り付け正極板とした。

【0071】

負極活物質としての炭素材料（人造黒鉛、粒径 $6\text{ }\mu\text{m}$ ）、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴム及び増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を重量比97:2:1の割合で混合し、精製水を用いて混練し塗布液を得た。該塗布液を厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔集電体の両面に塗布し、トータル厚さ $90\text{ }\mu\text{m}$ に調整して、 12 mg/cm^2 の負極炭素材料を有する負極シートを作製した。前記負極シートを幅63mm長さ460mmの形状に裁断して、シートの末端の負極を除去し、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 幅3mmのニッケル負極端子3Bを抵抗溶接により取り付け負極板とした。

【0072】

前記正極板及び負極板を 150°C で12時間減圧乾燥を行った。

【0073】

ポリアクリレートで表面改質し、電解質の保持性を向上したポリプロピレン製の微孔膜をセパレータとし、負極板／セパレータ／正極板の順に積層し、扁平形状に捲回し、発電要素1を得た。

【0074】

外装体2として、ポリエチレンテレフタレート($15\text{ }\mu\text{m}$)／アルミニウム箔($50\text{ }\mu\text{m}$)／金属接着性ポリプロピレンフィルム($50\text{ }\mu\text{m}$)からなる金属樹脂複合フィルムを用い、前記正極端子3A及び負極端子3Bの開放端部が外部露出するように前記発電要素1を収納し、前記金属樹脂複合フィルムの内面同士が向かい合った融着代を注液孔となる部分を除いて気密封止した。

【0075】

エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを70:30の体積比で混合した溶媒に 1 mol/l の濃度でLiPF₆を溶解し、電解質とした。前記注液孔から電解質を注液後、真空状態で前記注液孔部分を熱封口し、設計容量800mA hの扁平形のリチウム二次電池10を作製した。

【0076】

なお、負極に炭素材料を用い、実施例1～6の正極活物質を用いて作製した電池を、それぞれ、本発明電池21～26とし、比較例1～4の正極活物質を用い

て作製した電池を、それぞれ、比較電池22～24と称した。

【0077】

〔初期充放電試験〕

上記の負極活物質に炭素材料を用いて作製したリチウム二次電池を用い、20℃において初期充放電を10サイクル行った。充電条件は、充電電圧4.2V、電流0.11tA、1.5時間の定電流定電圧充電とした。但し、本発明電池22及び比較電池23、24については、充電電圧を4.4Vとした。放電条件は、電流0.11tA、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。10サイクル目の放電容量を「初期放電容量(mAh)」とした。

【0078】

〔充放電サイクル試験〕

続いて上記電池を、充放電サイクル試験に供した。ここで、充電条件は、充電電圧4.2Vとし、電流11tA、1.5時間の定電流定電圧充電とした。放電条件は、電流11tA、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。但し、本発明電池22及び比較電池23、24については、充電電圧を4.4Vとした。充放電サイクル試験開始から90サイクル目の放電容量の、初期放電容量に対する割合(百分率)を算出し、「充放電サイクル性能(%)」とした。

【0079】

〔高温保存試験〕

上記の負極活物質に炭素材料を用いて作製したリチウム二次電池を別途用意し、上記10サイクルの初期充放電試験を行った後、初期充放電試験と同じ条件の充電を行い、次いで、60℃の恒温槽に20日間保存した。次に、保存後の電池を20℃に戻し、初期充放電試験と同じ条件で放電-充電-放電を行った。当該最後の放電容量の、初期放電容量に対する割合(百分率)を算出し、「保存後容量維持率(%)」とした。

【0080】

以上の結果を表6～8に示した。

【0081】

【表6】

表6

電池	酸化物換算した 析出反応液の 3族元素及び量 (重量%)	初期放電容量 mAh	充放電 サイクル性能 %	保存後 容量維持率 %
比較電池21	0	152.7	94.7	95.1
本発明電池21	Yb 3%	147.9	95.9	96.6
本発明電池26	Yb 5%	145.1	95.0	96.5
比較電池22	Al 3%	145.2	95.2	94.4

【0082】

【表7】

表7

電池	熱処理温度 °C	初期放電容量 mAh	充放電 サイクル性能 %	保存後 容量維持率 %
本発明電池24	150	148.1	95.7	96.0
本発明電池21	400	147.9	95.9	96.6
本発明電池25	700	149.2	95.7	96.5
比較電池21	なし	152.7	94.7	95.1

【0083】

【表8】

表8

電池	定電圧 V	初期放電容量 mAh	充放電 サイクル性能 %	保存後 容量維持率 %
本発明電池22	4.4	175.0	88.0	94.3
比較電池23	4.4	178.0	82.0	81.0
比較電池24	4.4	172.7	84.0	88.5

【0084】

これらの結果から、3族元素の付与によって、初期放電容量は若干低下する傾向がみられるが、本発明電池は、比較電池に比べて、充放電サイクル性能及び保存後容量維持率が向上している。

また、表2と表3、表6と表8の結果を比較して明らかのように、使用する際の電圧条件が高くなるほど、本発明の正極活物質を用いた電池の効果が顕著となつた。

【0085】

以上に示したように、本発明によれば、高電圧においても正極と電解質との副反応を効果的に抑制することができる。このことは、リチウム二次電池の性能にとって極めて重要である。正極と電解質との副反応を抑制することによって、電解質が分解して生じる炭酸根を主とする分解生成物の量を好適に抑制できる。従って、この分解生成物が負極に泳動して負極表面に被膜が生成することによる電池使用中の負極の作動電位領域の高電位側へのシフトが抑制できる。従って、これに伴う電池使用中の正極の作動電位領域の高電位側へのシフトが抑制される。従って、正極により高い電位がかかることがないので、電解質がさらに高電位によって分解されることがない。

【0086】

記載した充放電サイクル性能の値は90サイクルまでのものであるが、わずか90サイクルの時点においてこれほどまでの決定的な性能の差となって現われた

ことから、3族元素を付与したことによる本発明の効果は極めて顕著なものであることがわかった。即ち、JIS C8711に規定されているように、リチウム二次電池のサイクル寿命は放電容量が定格容量の60%に低下するまでの充放電サイクル数で評価するものである。本実施例の上記結果を単純に外挿して、定格容量の60%に低下するまでの充放電サイクル数を求めるとき、例えば、3族元素を付与していない比較電池21（充放電サイクル性能94.7%）に対応するサイクル寿命は680サイクルとなり、3族元素を付与した本発明電池21（充放電サイクル性能95.9%）に対応するサイクル寿命は880サイクルとなる。このように、本発明によればサイクル寿命に影響する他の因子がなければ電池のサイクル寿命を約30%も向上させることができることを示している。

【0087】

【発明の効果】

請求項1に係る正極活物質によれば、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在するので、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができ、これにより充電状態で保存しても電池性能を損なうことなく充放電サイクル性能も向上させることができる充電状態で保存しても電池性能の低下が小さいリチウム二次電池を作製可能な正極活物質を提供できる。

請求項2に係る正極活物質によれば、前記3族の元素がカルコゲン化合物として存在するので、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができ、電池特性の悪化をより抑えたりチウム二次電池を作製可能な正極活物質を提供できる。

請求項3に係る正極活物質によれば、前記3族の元素が含酸素化合物として存在するので、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができ、電池特性の悪化をさらに抑えた二次電池を作製可能な正極活物質を提供できる。

【0088】

請求項4に係る正極活物質の製造方法によれば、リチウムを含有しかつリチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子を製造した後に、該母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在し得る

ように該元素を付与するので、高電位においても正極と電解質との副反応を抑え、電池特性の悪化が小さいリチウム二次電池を作製可能な正極活物質を製造することができる。

請求項 5 に係る正極活物質の製造方法によれば、前記母材粒子を製造した後に、該母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも 1 部の上に、前記 3 族の元素を含む化合物を析出させ、次いで熱処理するので、高電位においても正極と電解質との副反応を抑え、電池特性の悪化が小さいリチウム二次電池を作製可能な正極活物質を好適に製造することができる。

【0089】

請求項 6 に係る正極活物質の製造方法によれば、前記化合物の析出を溶液中で行なうので、高電位においても正極と電解質との副反応を抑え、電池特性の悪化が小さいリチウム二次電池を作製可能な正極活物質をより好適に製造することができる。

請求項 7 に係る正極活物質の製造方法によれば、前記母材粒子を熱処理を含む工程により製造し、前記 3 族の元素を含む化合物を析出させた後の熱処理を、前記母材粒子の製造における熱処理よりも低い温度で行うので、高電位においても正極と電解質との副反応を抑え、電池特性の悪化が小さいリチウム二次電池を作製可能な正極活物質をさらに好適に製造することができる。

【0090】

請求項 8 に係るリチウム二次電池用正極によれば、前記正極活物質を含むので、充電状態で保存しても電池性能を損なうことなく充放電サイクル性能も向上したりチウム二次電池を作製可能な正極を提供できる。

請求項 9 に係るリチウム二次電池によれば、前記リチウム二次電池用正極と、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る負極材料を用いた負極と、非水系電解質とを有するので、充電状態で保存しても電池性能を損なうことなく充放電サイクル性能も向上したりチウム二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

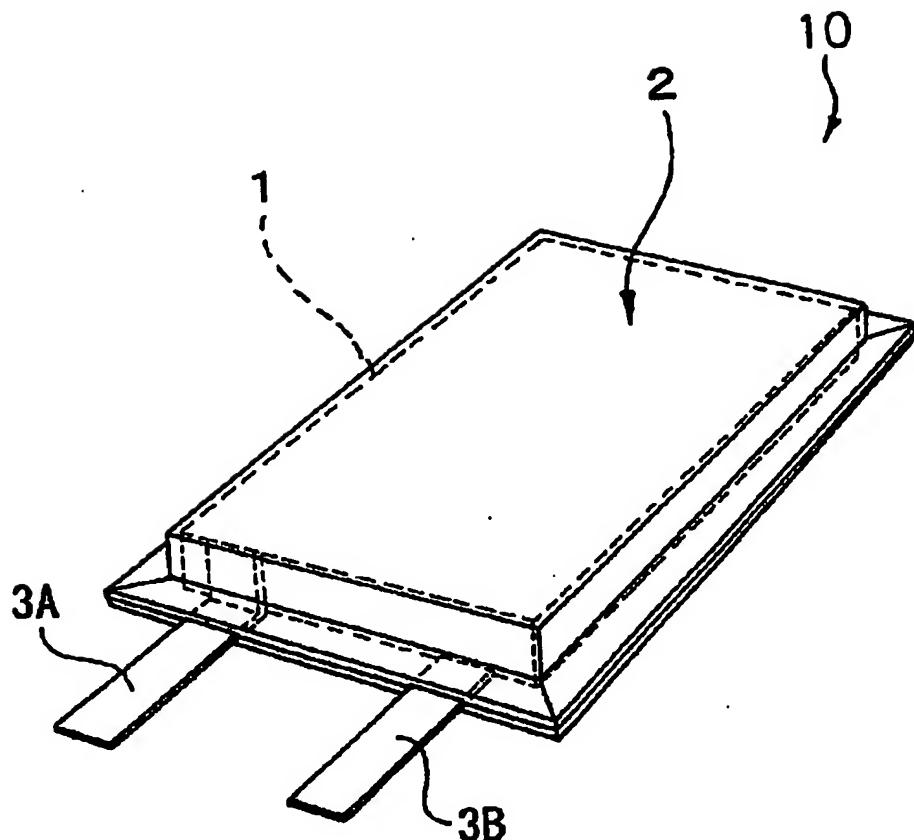
本実施例に係る扁平形リチウム二次電池の概念図である。

【符号の説明】

- 1 発電要素
- 2 外装体
- 3 A 正極端子
- 3 B 負極端子
- 10 扁平形リチウム二次電池

【審査員名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 充電状態で保存しても電池性能の低下が小さいリチウム二次電池をハイレート放電性能を低下させることなく実現することのできるリチウム二次電池を製造できる正極活物質およびその製造方法、リチウム二次電池用正極、並びに、充電状態で保存しても電池性能の低下が小さいリチウム二次電池をハイレート放電性能を低下させることなく実現することのできるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 上記課題は、リチウムイオンを吸収および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在する正極活物質を正極に使用することにより解決できる。3族の元素はカルコゲン化合物として存在することが好ましく、含酸素化合物として存在することがより好ましい。

【選択図】 なし

認定・付与料小齊幸及

特許出願の番号	特願2003-198630
受付番号	50301189011
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月17日

特願 2003-198630

出願人履歴情報

識別番号

[000006688]

1. 変更年月日

1999年 7月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所
氏 名

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
株式会社ユアサコーポレーション

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.